

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 mars 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/18135 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B32B 27/00, F17C 1/16

Franck [FR/FR]; 56 ter rue d'Ambroise, F-37000 Tours (FR). MAZABRAUD, Philippe [FR/FR]; 27 boulevard Alexandre Martin, F-45000 Orléans (FR). ICARD, Béatrice [FR/FR]; 2 Clos du Cédre, F-38570 Tencin (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02675

(22) Date de dépôt international : 27 août 2001 (27.08.2001)

(74) Mandataire : DES TERMES, Monique; Brevatome, 3 rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*national*) : CA, JP, US.

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Données relatives à la priorité :
00/11073 30 août 2000 (30.08.2000) FR

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

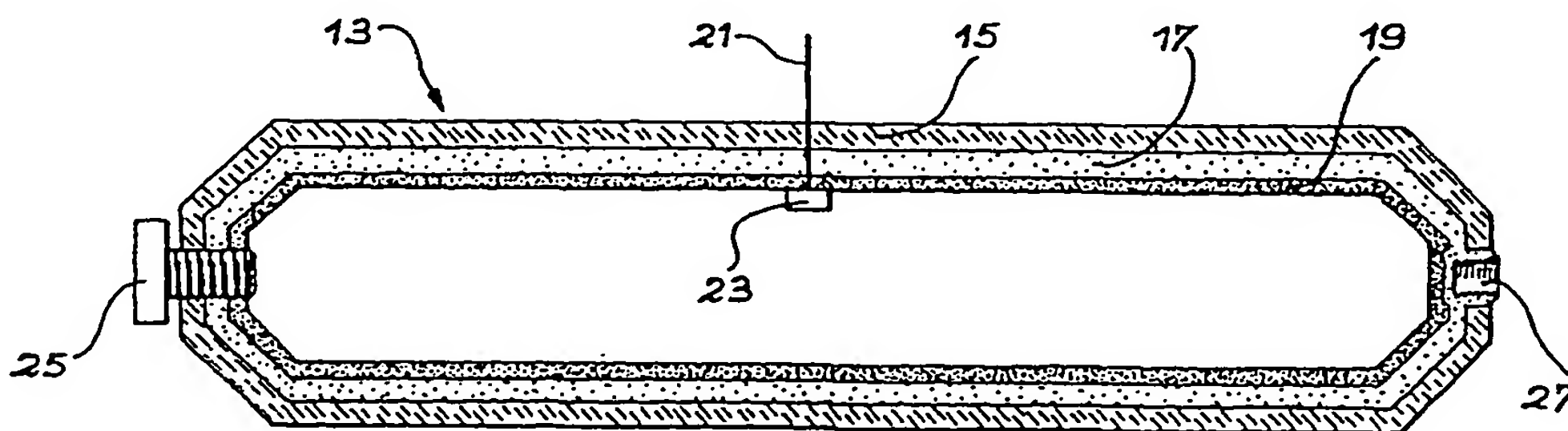
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : JOUSSE,

(54) Title: MULTILAYER THERMOPLASTIC STRUCTURE FOR GAS TANK

(54) Titre : STRUCTURE MULTICOUCHE THERMOPLASTIQUE POUR RESERVOIR A GAZ



(57) Abstract: The invention concerns a multilayer thermoplastic structure, the use of said structure for making a tank and a tank comprising said structure. The inventive multilayer thermoplastic structure comprises at least a layer consisting of an ethylene-vinyl alcohol copolymer having a density ranging between 0.94 and 1.4, and a melt index ranging between 1.3 and 4.2 g/10 minutes at a temperature ranging between 170 and 240 °C. Said structure is useful for making gas tanks.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à une structure thermoplastique multicouche, à l'utilisation de ladite structure pour la fabrication d'un réservoir et à un réservoir comprenant ladite structure. Structure thermoplastique multicouche de la présente invention comprend au moins une couche constituée d'un copolymère éthylène-alcool vinylique ayant une densité comprise entre 0,94 et 1,4 et un indice de fluidité compris entre 1,3 et 4,2 g/10 minutes à une température comprise entre 170 et 240°C Elle permet la fabrication de réservoirs à gaz.

BEST AVAILABLE COPY

NGB-141-A

WO 02/18135 A1

STRUCTURE MULTICOUCHE THERMOPLASTIQUE POUR RESERVOIR A GAZ

5 Domaine technique

La présente invention se rapporte à une structure thermoplastique multicouches, à l'utilisation de ladite structure pour la fabrication d'un réservoir et à un réservoir comprenant ladite structure.

10 La présente invention se rapporte notamment à une structure multicouches de révolution telle qu'un réservoir, sans soudure, en matière(s) plastique(s) destinée notamment au stockage de solvants, de gaz sous pression tels que de l'hydrogène, de l'oxygène, des
15 hydrocarbures, etc.

Etat de la technique antérieure

Actuellement, dans l'exemple d'application pour le stockage sous pression de gaz, la majorité des
20 réservoirs utilisés sont soit entièrement métalliques, soit composés d'une vessie en alliage aluminium étanche sur laquelle est parfois bobiné un composite carbone/résine jouant le rôle de renfort mécanique vis-à-vis des fortes pressions, soit d'une vessie en
25 matériau thermoplastique sur laquelle est parfois bobiné un composite carbone/résine jouant le rôle de renfort mécanique vis-à-vis des fortes pressions.

Le premier type de réservoirs présente les inconvénients liés au problème de leur poids et de la
30 corrosion du métal.

Le deuxième type de réservoir présente des inconvénients lors de la mise en œuvre des vessies

étanches d'aluminium. En effet elle fait appel à des technologies onéreuses telles que le fluotournage. De plus, la fragilisation de l'aluminium notamment par corrosion en présence de gaz hydrogène sous contrainte
5 est très gênante car elle raccourcie la durée de vie du réservoir.

Pour le troisième type de réservoirs, les vessies thermoplastiques utilisées aujourd'hui sont essentiellement des polyéthylènes réticulés
10 chimiquement ou non, des polypropylènes, des polybutadiènes téréphtalates, des polyéthylènes téréphtalates, des polyamides, tels que le Nylon 6 ou 11, ou des mélanges de polypropylène et de polybutène ou autre. Ces réservoirs qui comportent une vessie
15 thermoplastique ne sont pas forcément destinés au stockage de gaz perméants, tels que des gaz autres que l'air comprimé, notamment à forte pression, et leur taux de fuite reste trop important pour des gaz tels que l'hydrogène. Les protocoles de fabrication actuels
20 utilisent essentiellement comme matériaux, outre les matériaux précités, des polyéthylènes, des polychlorures de vinyle, des polyuréthanes, des copolymères acétate de vinyle, et des polystyrènes. Ces protocoles, et notamment le rotomoulage, préconisent
25 l'utilisation de grades de ces polymères thermoplastiques assez peu visqueux ayant une densité comprise entre 0,924 et 0,939 et un indice de fluidité compris entre 3 et 9 g/10 minutes. Le grade est une appellation commerciale : pour un polymère, il peut y
30 avoir plusieurs grades commerciaux, c'est à dire avec une cristallinité différente ou des masses différentes

ou des longueurs de chaîne différentes etc.

Par exemple le rotomoulage de multicouches dans l'industrie concerne essentiellement des structures du type polyéthylène/polyéthylène ou polyéthylène/mousse
5 de polyuréthane/polyéthylène. Des thermoplastiques plus techniques et notamment ceux de la famille des copolymères éthylène-alcool vinylique n'ont jamais été utilisés. Ce dernier copolymère a en fait été mis en œuvre par injection ou extrusion pour des applications
10 dans l'emballage dans l'alimentaire ou les cosmétiques. Dans ces applications, ils ont été utilisés en faibles épaisseurs, inférieures à 500 μm .

Par ailleurs, les technologies de mise en œuvre des réservoirs de l'art antérieur nécessitent des soudures
15 pour obtenir des formes de révolution et/ou pour ajouter des inserts, tels que des poignées par exemple, ou des connectiques métalliques, tels que des bouchons ou des capteurs par exemple. Ces soudures rendent les vessies inhomogènes, et augmentent leur taux de fuite.

20

Il apparaît donc un réel besoin d'une structure permettant de fabriquer des réservoirs plus légers que ceux de l'état de la technique, de diminuer les coûts de fabrication et d'augmenter la durée de vie des
25 réservoirs fabriqués.

En outre, pour des applications de stockage, de type réservoir à gaz par exemple, il est nécessaire d'obtenir des structures de révolution sans soudure et homogènes, présentant des propriétés améliorées de
30 imperméabilité au gaz, de tenue mécanique, de tenue aux irradiations, aux solvants etc....

Le taux de fuite de tels réservoirs doit être diminué pour qu'ils puissent être utilisés par exemple pour le stockage de gaz sous pression, tels que de l'hydrogène.

5

Exposé de l'invention

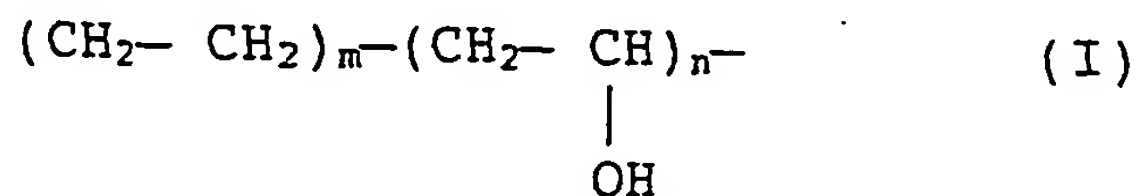
La présente invention a précisément pour but de fournir une structure et un réservoir comprenant ladite structure qui pallient les inconvénients et présente
10 les qualités précitées.

La structure de la présente invention est une structure thermoplastique multicouches comprenant au moins une couche constituée d'un copolymère éthylène-alcool vinylique ayant une densité comprise entre 0,94
15 et 1,4, par exemple entre 1,10 et 1,22, et un indice de fluidité compris entre 1,3 et 4,2 g/10 minutes, par exemple entre 1,5 et 4 g/10 minutes à une température comprise entre 170 et 240°C, par exemple de 180 à 230°C.

20 Le copolymère éthylène-alcool vinylique sera aussi appelé ci-dessous EVOH.

Selon l'invention, le copolymère éthylène-alcool vinylique peut aussi être défini comme étant de formule (I) suivante:

25



30 avec m compris entre 10 et 80% en moles dans le polymère, ou encore entre 20 et 80 % en moles.

L'indice de fluidité du copolymère éthylène-alcool vinylique (« Melt Flow Indice ») est déterminé suivant la norme ASTM D 1238-88 au moyen d'un essai effectué sur une machine Kayeness Galaxy 1 (marque de commerce),
5 modèle 7053 DE fabriquée par la société Kayeness Inc., Morgantown, PA 19543. Cet essai consiste à placer une charge de polymère sur un tube placé à une température définie, supérieure à la température de fusion du polymère, et à mesurer la quantité de polymère qui
10 coule durant 30 secondes. Ce temps est ensuite converti en minutes.

Les polymères d'EVOH sont en général disponibles dans le commerce sous forme de granulés ou pastilles. De préférence, les granulés ou pastilles commerciaux de
15 polymères seront préalablement micronisés en une poudre, par exemple à température ambiante ou cryogénique, dont la granulométrie est choisie suivant la nature des polymères et la structure du multicouches envisagé, ayant de préférence une granulométrie
20 inférieure à 0,7 mm, avantageusement comprise entre 0,1 et 0,7 mm. Cette micronisation permet de ne pas trop chauffer l'EVOH par la suite pour le fondre, tout en obtenant une couche homogène.

De plus, le grade d'EVOH choisi selon la présente
25 invention a de préférence un indice de fluidité plus faible, c'est à dire une viscosité plus grande, que ceux des thermoplastiques tels que PE, PVC, PA habituellement utilisés par exemple en rotomoulage. En d'autres termes, selon l'invention, l'EVOH reste très
30 visqueux à l'état fondu pour pouvoir être déposé avec des épaisseurs supérieures à 0,5 millimètre, ce qui va

à l'encontre des protocoles habituels, notamment dans le cas du rotomoulage dans lesquels on recherchait des grades assez fluides de thermoplastiques.

5 Le thermoplastique EVOH absorbe beaucoup d'eau ce qui entraîne une chute de ses propriétés mécaniques, rhéologiques ou barrières aux gaz. Ainsi, les structures multicouches selon la présente invention permettent de protéger l'EVOH vis-à-vis de l'eau au moyen d'autres couches de matériaux thermoplastiques, 10 différents de EVOH et résistants à l'eau. Ceci n'a pas été réalisé dans l'art antérieur car les caractéristiques rhéologiques telles que la viscosité, la fluidité, etc. et physico-chimiques telles que la fusion, la polarité, la température de dégradation, 15 etc. des couches de matériaux thermoplastiques différentes de EVOH utilisées dans l'art antérieur pour le rotomoulage sont parfois très différentes les unes des autres.

La présente invention remédie à ce problème 20 notamment par le choix d'un grade approprié de EVOH qui reste visqueux à l'état fondu ainsi que par le choix de sa température de mise en œuvre légèrement supérieure à sa température de fusion. Ceci permet d'obtenir une couche d'EVOH épaisse et évite que les couches de 25 matériaux thermoplastiques différentes de EVOH qui lui sont adjacentes se mélangent avec elle, permettant ainsi sa superposition avec d'autres matériaux thermoplastiques.

La présente invention présente en outre l'avantage 30 de pouvoir déposer des multicouches sans être obligé de diminuer la température de l'appareil au fur et à

mesure de la mise en œuvre des couches successives des matériaux thermoplastiques. Ainsi, par exemple, contrairement à l'état de la technique, la température d'une couche interne de thermoplastique, c'est à dire
5 de la dernière couche déposée, peut être supérieure à celle de la couche précédente de matériau thermoplastique sans qu'il y ait interpénétration des couches.

L'EVOH est un polymère qui présente de bonnes
10 propriétés mécaniques et forme une excellente barrière aux gaz. Mais certains gaz tels que l'hélium ou l'hydrogène sont connus pour être très perméants. En outre, leur pression de stockage peut être importante et aller jusqu'à 10^6 à 10^8 pascals, ce qui favorise leur
15 perméation. Ces spécifications imposent que la couche barrière EVOH soit épaisse et que les interfaces thermoplastiques/connectiques métalliques soient étanches afin de minimiser le taux de fuite du réservoir. La structure selon l'invention, avec les
20 caractéristiques de EVOH précitées permet précisément et de manière inattendue de réaliser une couche de EVOH suffisamment épaisse pour qu'elle puisse être utilisée pour former un réservoir présentant les qualités requises pour le stockage de tels gaz aux pressions
25 précitées.

EVOH peut avoir tendance à absorber beaucoup d'eau, ce qui entraîne une diminution de ses propriétés notamment barrières aux gaz. C'est pourquoi la couche EVOH sera de préférence mise en œuvre dans des
30 structures multicouches, afin que des couches de

matériaux thermoplastiques de part et d'autre de la couche EVOH la protègent vis-à-vis de l'eau.

Selon l'invention, la couche constituée dudit copolymère éthylène-alcool vinylique peut avoir une
5 épaisseur supérieure à 0.5 mm, par exemple une épaisseur comprise entre 0,3 et 20 mm, ou encore entre 0,5 et 10 mm, ou encore entre 0,5 et 5 mm. L'épaisseur de la couche de EVOH augmente les propriétés du matériau. Suivant les applications envisagées, elle
10 sera choisie notamment en fonction du coût, du poids, de la tenue mécanique, de la nature du gaz, de la pression de stockage, des conditions de stockage, du taux de fuite admissible etc. désirés.

15 Selon l'invention, la structure peut comprendre en outre au moins une couche constituée d'un matériau thermoplastique différent dudit copolymère éthylène-alcool vinylique et choisi dans un groupe comprenant un polyéthylène (PE), un polyéthylène greffé (PEG), un
20 polyéthylène téréphtalate (PET), un polypropylène (PP), un polyétheréthercétone (PEEK), un polycarbonate (PC), un copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA), un polystyrène (PS), un polyfluorure de vinylidène (PVDF), un polyester amide, un polyamide (PA), un polyarylamide
25 (PAA) ou un mélange de ceux-ci.

Lorsqu'il y a plusieurs couches de matériaux thermoplastiques tels que ceux précités, différents dudit copolymère éthylène-alcool vinylique, les
matériau des différentes couches peuvent être
30 identiques ou différents.

Selon l'invention, la structure peut comprendre par exemple au moins une première et une deuxième couches constituées respectivement d'un premier et d'un deuxième matériaux thermoplastiques identiques ou
5 différents et différents d'un copolymère éthylène-alcool vinylique, choisis par exemple parmi les matériaux précités, ladite structure comprenant successivement la première couche de matériau thermoplastique, la couche constituée du copolymère
10 éthylène-alcool vinylique, et la deuxième couche de matériau thermoplastique.

Par exemple, la première couche peut être constituée de polyamide et la deuxième couche peut être constituée de polyéthylène greffé ou non.

15 Par exemple aussi, la première et la deuxième couches peuvent être constituées d'un polyamide identique ou différent.

Selon l'invention, chaque couche du matériau thermoplastique différent dudit copolymère éthylène-alcool vinylique peut par exemple avoir une épaisseur
20 comprise entre 0,1 et 10 mm, ou encore entre 0,1 et 5 mm.

Les couches de matériaux thermoplastiques différents du copolymère éthylène-alcool vinylique
25 peuvent aussi participer à la tenue aux chocs de la couche de EVOH, et donc du réservoir formé.

Selon l'invention, la couche constituée d'un matériau thermoplastique différent dudit copolymère éthylène-alcool vinylique peut comprendre dans le
30 matériau thermoplastique qui la constitue une charge organique ou minérale. Cette charge peut être utile par

exemple pour améliorer la tenue mécanique, la tenue au vieillissement ou pour faciliter la mise en œuvre de la structure.

La structure selon l'invention peut être fabriquée
5 par tout procédé permettant un dépôt d'une ou de plusieurs couche(s) successive(s), par exemple par moulage, par projection plasma à froid, par extrusion, par injection, par soufflage, par thermoformage ou par rotomoulage. Dans le cas d'une application de la
10 présente invention pour fabriquer un réservoir haute pression, le procédé de mise en œuvre utilisé pour la réalisation de celui-ci devra de préférence permettre l'obtention d'une couche en EVOH qui est suffisamment épaisse pour que la structure de la présente invention
15 soit suffisamment étanche aux gaz à forte pression et/ou forte température.

La technique par rotomoulage est une technique qui permet grâce à la présente invention, et de manière inattendue, d'obtenir des multicouches avec une couche
20 de EVOH ayant une épaisseur supérieure à 0,5 millimètre. Elle permet en outre de disposer dans la structure des inserts et/ou connectiques au cours de la mise en œuvre en fournissant avantageusement un réservoir sans soudures, suffisamment étanche aux gaz.
25 sous forte pression et/ou température. Toute autre technique d'obtention de telles vessies convient.

Selon la présente invention la couche d'EVOH peut être mise en œuvre à une température légèrement supérieure à sa température de fusion, pouvant aller
30 jusqu'à 230/240° C, et avec une épaisseur qui peut être supérieure à 0,5 mm ce qui est original par rapport à

l'état de la technique. Ceci permet d'empiler sur la couche d'EVOH des couches thermoplastiques quelles que soient leurs températures de fusion et/ou de mise en œuvre, alors que l'état de la technique préconisait de
5 diminuer la température de mise en œuvre des couches suivantes pour éviter l'interpénétration des couches.

Pour assurer une plus grande résistance aux fortes pressions de gaz stockés, la structure thermoplastiques de la présente invention peut être renforcée par un
10 composite de fibres par exemple de carbone ou de silice imprégnées de résine thermodurcissable, par exemple d'époxyde ou phénolique, pouvant par exemple être réticulée thermiquement, ou de thermoplastique tel qu'un alliage ou un polyarylamide. Ce renfort peut être
15 disposé par exemple dans la structure multicouches ou à l'extérieur de celle-ci. Pour cela la vessie peut par exemple servir de mandrin pour le drapage ou le tissage de fils de carbone qui sont alors imprégnés de résine thermodurcissable. L'ensemble peut subir alors un
20 traitement thermique pour provoquer la réticulation de la résine.

Tout autre procédé de renforcement mécanique interne ou externe de la vessie multicouches thermoplastique convient.

25 La présente invention fournit donc également un réservoir présentant des propriétés de barrière aux gaz et de tenue mécanique améliorées, à partir structures ou vessies thermoplastiques de la présente invention qui sont :

- des structures multicouches améliorant la tenue à l'environnement de l'EVOH et sa tenue aux chocs,
- des structures ayant une couche EVOH épaisse, c'est à dire supérieure à 500 microns, pour apporter une barrière suffisante aux gaz,
- des structures sans soudure permettant d'avoir une vessie homogène présentant une résistance mécanique et perméation uniformes,
- des structures munies d'inserts ou connectiques pendant la mise en œuvre de la vessie, si nécessaire, ce qui permet de limiter les risques de fuite.

La présente invention a donc notamment pour objet l'utilisation de structures multicouches comprenant au moins une couche en copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH) défini ci-dessus pour la fabrication d'un réservoir.

La couche EVOH de la présente invention forme une excellente barrière aux gaz, même à l'hydrogène. Cette structure permet par exemple de réaliser des réservoirs destinés au stockage de gaz sous pression tels que des hydrocarbures, de l'hydrogène, de l'oxygène, etc.

Une couche épaisse d'EVOH est donc utilisée comme couche clé des structures ou vessies thermoplastiques de la présente invention pour le stockage de gaz. Le stockage peut être réalisé avec une telle structure à une pression de stockage de 10^6 à 10^8 Pa et même au-delà, et à une température de stockage de -50°C à $+100^{\circ}\text{C}$. Le gain en terme de taux de fuite pour un

réservoir de la présente invention est au moins de 30 par rapport aux autres polymères thermoplastiques.

Les applications de la présente invention sont donc nombreuses, et outre celles précitées, on peut par
5 exemple citer aussi les applications réservoir H₂ pour pile à combustible (PAC) dans lesquelles le réservoir peut être soumis à des températures de -40 à +60 °C et à des pressions de 200 à 600 x 10⁵ Pa.

D'autres applications encore sont toutes celles qui
10 utilisent les propriétés et avantages précités de la structure de la présente invention.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lecture des
15 exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

Figures

- La figure 1 est un graphique de l'évolution de
20 la température d'un capteur de température placé à l'extérieur du moule de rotomoulage et de la température de l'atmosphère à l'intérieur du four de rotomoulage en fonction du temps en minutes au cours de la fabrication d'une structure de révolution tricouche
25 polyamide PA12 1mm/éthylène-alcool vinylique 2mm/polyéthylène greffé 1mm, selon la présente invention,

- La figure 2 est un graphique mettant en évidence la perméation du gaz hélium à 60°C à travers différents
30 polymères thermoplastiques de 2 mm d'épaisseur dont EVOH de la présente invention, et

- La figure 3 est une représentation schématique d'un réservoir selon la présente invention.

Exemples

5 Exemple 1

Un tricouche thermoplastique constitué d'une couche de 1 mm d'épaisseur de polyamide 12 (PA 12) RISLAN (marque commerciale), de grade commercial ARVO 950 TLD fabriqué par la société TOTAL-FINA-ELF, d'une couche de
10 copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH) SOARNOL (marque commerciale), de grade commercial D 2908 fabriqué par la société NIPPON GOHSEI de 2 mm d'épaisseur et d'une couche de polyéthylène greffé (PE greffé) OREVAC (marque commerciale), de grade
15 commercial 18350 P fabriqué par la société TOTAL-FINA-ELF de 1 mm d'épaisseur a été utilisée comme vessie étanche pour un réservoir pour le stockage de l'hydrogène à 60°C et sous 350 bars.

La vessie a été fabriquée par rotomoulage. Les
20 températures de fusion théoriques de ces trois thermoplastiques sont respectivement les suivantes : $T_{PA12}=170^{\circ}\text{C}$, $T_{EVOH}=180^{\circ}\text{C}$, $T_{PEgreffé}=130^{\circ}\text{C}$.

Les principaux paramètres en termes de temps et de température de cycle de rotomoulage utilisés sont
25 explicités sur la figure 1 annexée. Il s'agit d'une représentation graphique de l'évolution de la température d'un capteur de température placé à l'extérieur du moule de rotomoulage, courbe 1, et de la température de l'atmosphère à l'intérieur du four de
30 rotomoulage, courbe 3, en °C en fonction du temps en minutes au cours de la fabrication de la structure

selon la présente invention. Sur cette figure, les élévations de température a), b) et c) correspondent respectivement aux première, deuxième (EVOH) et troisième couches de polymères thermoplastiques.

5 Les températures successives de mise en œuvre des couches sont 180°C, 190°C et 200°C. Bien que la première couche en PA12 soit refondue à 200°C, il n'y a pas d'interpénétration avec la couche en EVOH car celle-ci bien qu'également fondue, reste très visqueuse
10 à 200°C en forte épaisseur. Bien que la température de fusion du PE greffé soit autour de 130°C, il est nécessaire de le mettre en œuvre à haute température, c'est à dire à une température supérieure à 180°C, ici de 200°C, pour éliminer les bulles formées.

15 La vessie est renforcée lors de sa fabrication par un composite de fils de carbone imprégnés de résine époxyde réticulée thermiquement.

L'adhésion chimique entre les trois couches de matériau thermoplastiques est due au choix de trois
20 polymères polaires ce qui induit une bonne tenue mécanique de l'ensemble.

Les granulés de EVOH ont été préalablement micronisés au moyen d'un appareil de type WEDCO (marque de commerce) en poudre de 400 microns qui a ensuite été
25 séchée.

La rotomouleuse utilisée est de type CACCIA (marque de commerce) munie d'un four à gaz et du logiciel ROTOLOG (marque déposée). Le moule utilisé est en aluminium dont la surface interne est recouverte de
30 Téflon (marque déposée). La vitesse de rotation biaxiale de la rotomouleuse est de 5,4 tours/minute

pour l'arbre primaire et de 7,3 tours/minute pour l'arbre secondaire.

Le réservoir obtenu est schématisé sur la figure 3 annexée. Sur cette figure, le réservoir 13 est
5 constitué du tricouche rotomoulé précité : une couche de polyamide extérieure référencée 15, une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique référencée 17, et une couche de polyéthylène greffé référencée 19. Il comprend en outre un connecteur de type capteur de
10 pression 21 relié à un capteur 23, un insert de type bouchon 25, et un insert de type pas de vis métallique ou poignée 27.

Le réservoir fabriqué a une forme de cigare d'une longueur de 1 m environ et d'un rayon interne de 100 mm
15 environ. Le volume interne est de 35 litres et la surface interne développée est de 0,75 m².

Le taux de fuite annuel, par perméation naturelle du gaz à travers la vessie multicouches du réservoir est inférieur à 5% en volume par rapport au volume de
20 gaz détendu, c'est à dire dans les conditions normales de température et de pression.

Exemple 2

Le même procédé que celui exposé dans l'exemple 1
25 a été utilisé pour fabriquer un tricouche thermoplastique ayant la même géométrie que dans l'exemple 1 mais constitué d'une couche de 0,5 mm d'épaisseur de polyamide 12 (PA 12) RISLAN (marque commerciale), de grade commercial ARVO 950 TLD fabriqué
30 par la société TOTAL-FINA-ELF, d'une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH) SOARNOL

(marque commerciale), de grade commercial D 2908 fabriqué par la société NIPPON GOHSEI de 3 mm d'épaisseur et d'une couche de polyamide 12 (PA 12) RISLAN (marque commerciale), de grade commercial ARVO 950 TLD fabriqué par la société TOTAL-FINA-ELF de 0,5 mm d'épaisseur.

Ce tricouche a été utilisé comme vessie étanche pour un réservoir tel que celui schématisé sur la figure 3 destiné au stockage d'hélium à 25°C et sous 350 bars.

Le taux de fuite annuel, par perméation naturelle du gaz à travers la vessie multicouches du réservoir obtenu est inférieur à 1% en volume par rapport au volume de gaz détendu, c'est à dire dans les conditions normales de température et de pression.

Exemple 3

Le même procédé que celui exposé dans les exemples 1 et 2 a été utilisé pour réaliser un tricouche thermoplastique ayant la même forme que dans les exemples 1 et 2, mais constitué d'une couche de 0,7 mm d'épaisseur de polyéthylène greffé (PE greffé) OREVAC (marque commerciale), de grade commercial 18350P fabriqué par la société TOTAL-FINA-ELF, d'une couche de 2 mm d'épaisseur de copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH) SOARNOL (marque commerciale) de grade commercial D2908 fabriqué par la société TOTAL-FINA-ELF et d'une couche de 0,7 mm d'épaisseur de polyéthylène greffé (PE greffé) OREVAC (marque commerciale), de grade commercial 18350P fabriqué par la société TOTAL-FINA-ELF.

Ce trîcouche a été utilisé comme vessie étanche pour un réservoir tel que celui schématisé sur la figure 3, destiné aux stockages d'hydrogène de -40°C à $+60^{\circ}\text{C}$ et sous 700 bars.

5 Le taux de fuite, par perméation naturelle du gaz à travers la vessie multicouche est inférieur à 1 cm^3 de gaz par litre de réservoir et par heure, pour une pression de 700 bars et pour une température ambiante.

10 Exemple comparatif 1

La figure 2 est un graphique mettant en évidence la perméation du gaz hélium $P_{\text{HeX}} 10^{-17} (\text{m}^3\text{gaz.m.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1})$ à 60°C à travers différents polymères thermoplastiques de 2 mm d'épaisseur, dont EVOH de la
15 présente invention.

Sur cette figure, les références suivantes indiquent les polymères suivants :

20	5	: polyéthylène basse densité (PEBD)
	7	: polyamide 12 (PA12)
	9	: polyfluorure de vinylidène (PVDF)
	11	: polyéthylène réticulé (XLDPE)
	EVOH	: copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH)

25

Parmi les polymères thermoplastiques étudiés, EVOH présente incontestablement les meilleures propriétés barrières aux gaz.

30

REVENDICATIONS

1. Structure thermoplastique multicouches
comprenant au moins une couche constituée d'un
5 copolymère éthylène-alcool vinylique ayant une densité
comprise entre 0,94 et 1,4 et un indice de fluidité
compris entre 1,3 et 4,2 g/10 minutes à une température
comprise entre 170 et 240°C, dans laquelle la couche
constituée dudit copolymère éthylène-alcool vinylique a
10 une épaisseur comprise entre 0,3 et 20 mm.

2. Structure selon la revendication 1, dans
laquelle la couche constituée dudit copolymère
éthylène-alcool vinylique a une épaisseur comprise
15 entre 0,5 et 5 mm.

3. Structure selon la revendication 1, comprenant
en outre au moins une couche constituée d'un matériau
thermoplastique différent dudit copolymère éthylène-
20 alcool vinylique et choisi dans un groupe comprenant un
polyéthylène, un polyéthylène greffé, un polyéthylène
téréphtalate, un polycarbonate, un copolymère éthylène
acétate de vinyle, un polyfluorure de vinylidène, un
polyester amide, un polyamide ou un mélange de ceux-ci.

25

4. Structure selon la revendication 3, dans
laquelle la couche du matériau thermoplastique
différent dudit copolymère éthylène-alcool vinylique a
une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 mm.

30

5. Structurè selon la revendication 3, dans laquelle la couche de matériau thermoplastique différent dudit copolymère éthylène-alcool vinylique a une épaisseur comprise entre 0,1 et 5 mm.

5

6. Structure selon la revendication 3, dans laquelle la couche constituée d'un matériau thermoplastique différent dudit copolymère éthylène-alcool vinylique comprend dans le matériau thermoplastique qui la constitue une charge organique ou minérale.

7. Structure selon la revendication 3, comprenant au moins une première et une deuxième couches constituées respectivement d'un premier et d'un deuxième matériaux thermoplastiques identiques ou différents et différents d'un copolymère éthylène-alcool vinylique, ladite structure comprenant successivement la première couche de matériau thermoplastique, la couche constituée du copolymère éthylène-alcool vinylique, et la deuxième couche de matériau thermoplastique.

8. Structure selon la revendication 7, dans laquelle la première couche est constituée de polyamide et la deuxième couche est constituée de polyéthylène greffé ou non.

9. Structure selon la revendication 7, dans laquelle la première et la deuxième couches sont constituées d'un polyamide identique ou différent.

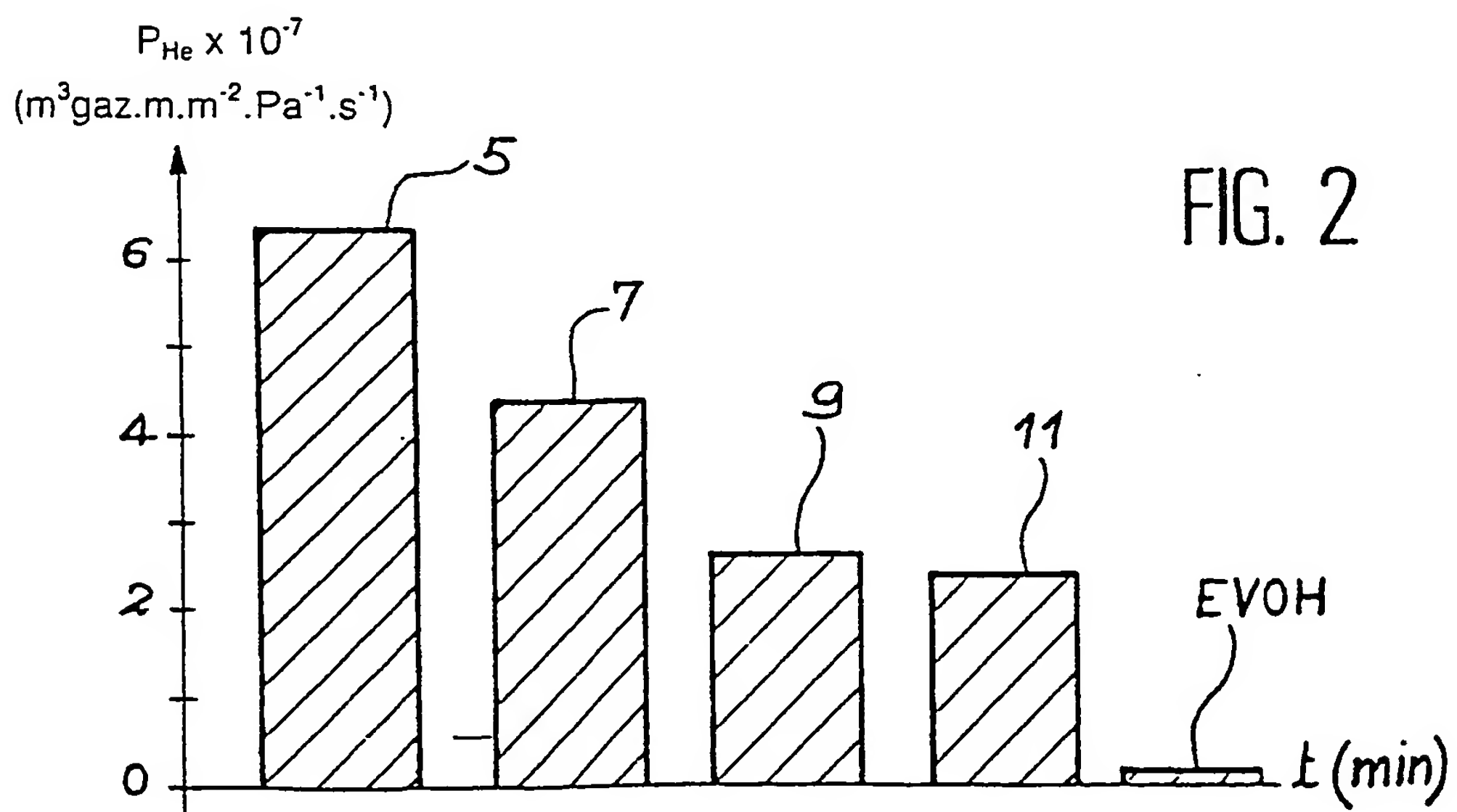
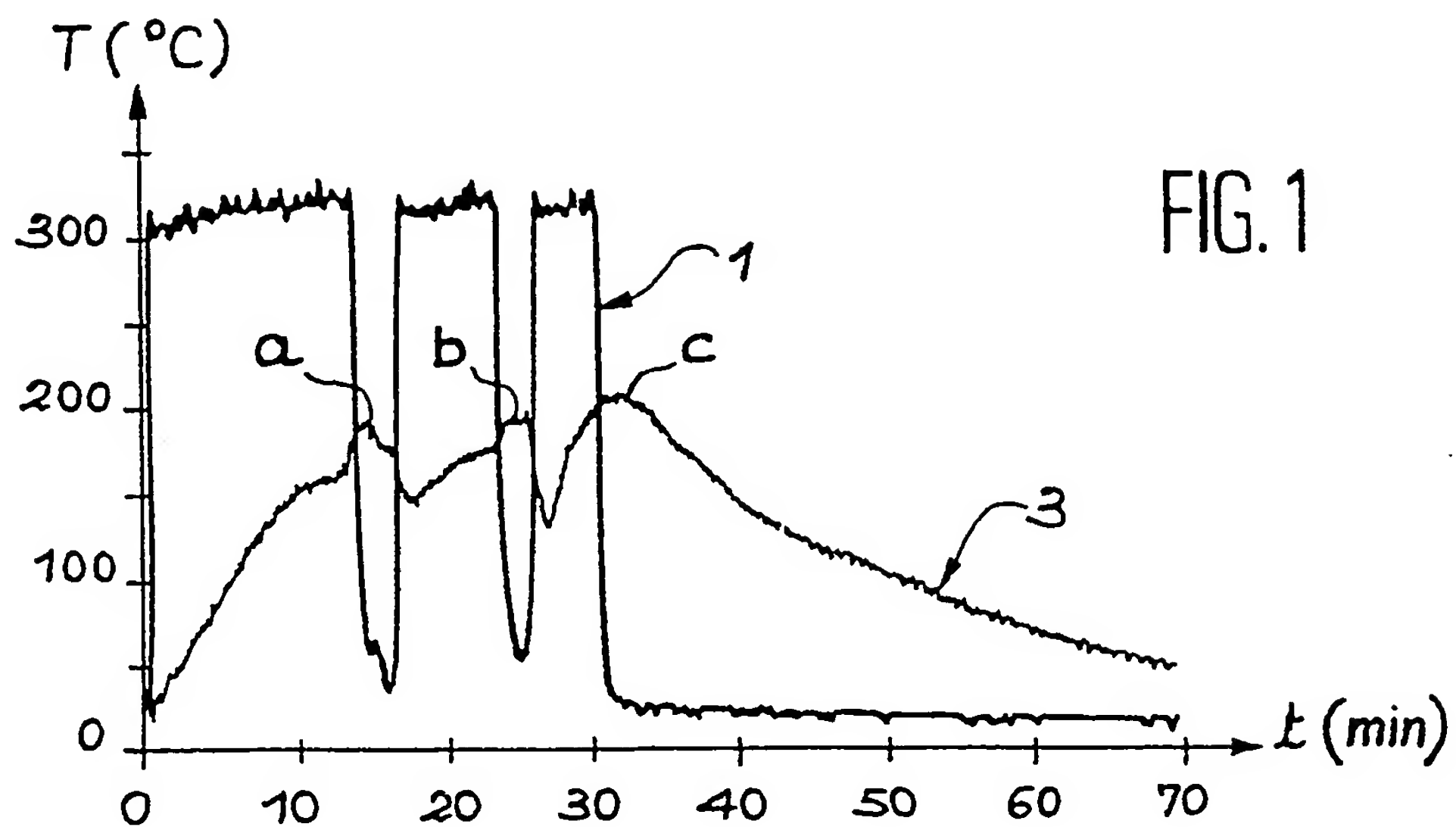
10. Structure selon la revendication 1, ladite structure étant renforcée par un composite de fils de carbone imprégnés de résine époxyde réticulée thermiquement.

11. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes obtenue par rotomoulage.

12. Utilisation d'une structure selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication d'un réservoir.

13. Utilisation d'une structure selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication d'un réservoir à hydrogène.

14. Réservoir comprenant une structure selon l'une quelconque des revendications précédentes.



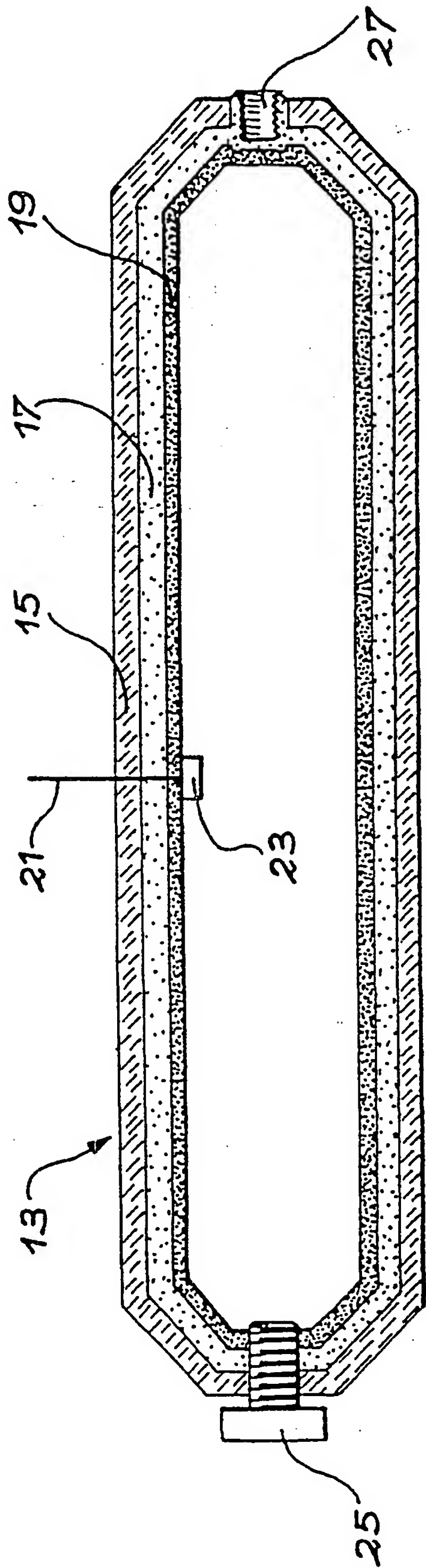


FIG. 3

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/00 F17C1/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 F17C B60K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 033 749 A (HATA NOBUHIRO ET AL) 7 March 2000 (2000-03-07) column 1, line 6-11 column 1, line 60 -column 2, line 7 column 4, line 12-14 column 6, line 27-30 examples 1,14,15 table 1	1-8,13, 15
Y		11,12,14
Y	FR 2 733 296 A (SARDOU MAX) 25 October 1996 (1996-10-25) page 2, line 7 -page 3, line 3 page 5, line 14-19 figure 1	11,12,14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2001

Date of mailing of the international search report

03/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 01/02675

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 230 935 A (DELIMOY DIDIER ET AL) : 27 July 1993 (1993-07-27) column 1, line 8-18 column 3, line 44-67 column 4, line 50-64 column 5, line 13,14 example 2	1,4-6,8, 13,15
X	--- EP 0 230 344 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 29 July 1987 (1987-07-29) page 1, line 1-9 page 3, line 5-21 example 1 claim 10 -----	1-6

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6033749	A	07-03-2000	AU	710459 B2	23-09-1999
			AU	5215196 A	21-11-1996
			CA	2175609 A1	13-11-1996
			EP	0742096 A2	13-11-1996
			JP	9029904 A	04-02-1997
FR 2733296	A	25-10-1996	FR	2733296 A1	25-10-1996
US 5230935	A	27-07-1993	BE	1004474 A3	01-12-1992
			AT	161221 T	15-01-1998
			CA	2045191 A1	23-12-1991
			DE	69128440 D1	29-01-1998
			DE	69128440 T2	16-07-1998
			EP	0463667 A1	02-01-1992
			ES	2112264 T3	01-04-1998
			JP	3055573 B2	26-06-2000
			JP	4238028 A	26-08-1992
			MX	172331 B	13-12-1993
EP 0230344	A	29-07-1987	JP	1925391 C	25-04-1995
			JP	6057444 B	03-08-1994
			JP	62158043 A	14-07-1987
			DE	3769159 D1	16-05-1991
			EP	0230344 A2	29-07-1987
			US	4900612 A	13-02-1990

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B32B27/00 F17C1/16		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 F17C B60K B32B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 033 749 A (HATA NOBUHIRO ET AL) 7 mars 2000 (2000-03-07) colonne 1, ligne 6-11 colonne 1, ligne 60 -colonne 2, ligne 7 colonne 4, ligne 12-14 colonne 6, ligne 27-30 exemples 1,14,15 tableau 1	1-8, 13, 15
Y	---	11, 12, 14
Y	FR 2 733 296 A (SARDOU MAX) 25 octobre 1996 (1996-10-25) page 2, ligne 7 -page 3, ligne 3 page 5, ligne 14-19 figure 1	11, 12, 14
	---	-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 novembre 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/12/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Stabel, A

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 230 935 A (DELIMOY DIDIER ET AL) 27 juillet 1993 (1993-07-27) colonne 1, ligne 8-18 colonne 3, ligne 44-67 colonne 4, ligne 50-64 colonne 5, ligne 13,14 exemple 2	1,4-6,8, 13,15
X	--- EP 0 230 344 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 29 juillet 1987 (1987-07-29) page 1, ligne 1-9 page 3, ligne 5-21 exemple 1 revendication 10 -----	1-6

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6033749	A	07-03-2000	AU 710459 B2	23-09-1999
			AU 5215196 A	21-11-1996
			CA 2175609 A1	13-11-1996
			EP 0742096 A2	13-11-1996
			JP 9029904 A	04-02-1997
FR 2733296	A	25-10-1996	FR 2733296 A1	25-10-1996
US 5230935	A	27-07-1993	BE 1004474 A3	01-12-1992
			AT 161221 T	15-01-1998
			CA 2045191 A1	23-12-1991
			DE 69128440 D1	29-01-1998
			DE 69128440 T2	16-07-1998
			EP 0463667 A1	02-01-1992
			ES 2112264 T3	01-04-1998
			JP 3055573 B2	26-06-2000
			JP 4238028 A	26-08-1992
			MX 172331 B	13-12-1993
EP 0230344	A	29-07-1987	JP 1925391 C	25-04-1995
			JP 6057444 B	03-08-1994
			JP 62158043 A	14-07-1987
			DE 3769159 D1	16-05-1991
			EP 0230344 A2	29-07-1987
			US 4900612 A	13-02-1990

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)